

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

9

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000158586 A**

(43) Date of publication of application: **13.06.00**

(51) Int. Cl.  
**B32B 15/08**  
**B29C 65/02**  
**B32B 27/36**  
**// B29K 67:00**  
**B29K705:00**  
**B29L 9:00**

(21) Application number: **10340361**

(22) Date of filing: **30.11.98**

(71) Applicant: **NKK CORP**

(72) Inventor:  
**IWASA HIROKI**  
**YAMANAKA YOICHIRO**  
**SUZUKI TAKESHI**  
**SHIGENO MASAHIKO**  
**WATANABE SHINSUKE**

**(54) MANUFACTURE OF LAMINATED METAL PLATE**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a laminated metal plate suitable as a material of a metal can excellent in moldability, impact resistance, taste characteristics and retort whitening resistance.

**SOLUTION:** When a biaxially stretched polyester film with an m.p. of 240-300°C, a carboxyl terminal group of 10-50 equivalent/t and not substantially containing an

isophthalic acid component as an acid component is laminated to at least the single surface of a metal plate, the temp. T<sub>0</sub> of the metal plate at the start time of lamination is set to the m.p. T<sub>f</sub> of the film or higher and the temp. T<sub>l</sub> of the metal plate on the outlet side of a laminating roll nip is set to the m.p. T<sub>f</sub> of the film or lower and, further, a laminating index K defined by  $K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_l)$  (wherein t is a nip time) is set to 1-20 msec.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-158586

(P 2000-158586A)

(43) 公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

| (51) Int. Cl. 7  | 識別記号  | F I           | テロート (参考)     |
|------------------|-------|---------------|---------------|
| B 3 2 B 15/08    | 1 0 4 | B 3 2 B 15/08 | 1 0 4 A 4F100 |
| B 2 9 C 65/02    |       | B 2 9 C 65/02 | 4F211         |
| B 3 2 B 27/36    |       | B 3 2 B 27/36 |               |
| // B 2 9 K 67:00 |       |               |               |
| 705:00           |       |               |               |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

|           |                         |          |  |
|-----------|-------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-340361            | (71) 出願人 | 000004123<br>日本鋼管株式会社<br>東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 |
| (22) 出願日  | 平成10年11月30日(1998.11.30) | (72) 発明者 | 岩佐 浩樹<br>東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本<br>鋼管株式会社内   |
|           |                         | (72) 発明者 | 山中 洋一郎<br>東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本<br>鋼管株式会社内  |
|           |                         | (74) 代理人 | 100097272<br>弁理士 高野 茂                      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート金属板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶の素材に好適なラミネート金属板の製造方法を提供する。

【解決手段】 融点240～300℃、カルボキシル末端基が10～50当量/トン、酸成分として実質的にイソフタル酸成分を含有しない二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を1～20 msecの範囲内にしてラミネートする。但し、 $K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$ 、 $t$ ：ニップ時間。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点240～300℃、カルボキシル末端基が10～50当量/トン、酸成分として実質的にイソフタル酸成分を含有しない二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を1～20ms e cの範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ :ニップ時間

【請求項2】 ニップ時間 $t$ が0.005～0.05s e cの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項3】 フィルムの厚さ方向屈折率が1.50以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項4】 ポリエステルの構成単位の95重量%以上がエチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位であることを特徴とする請求項1～請求項3の何れかに記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項5】 固体高分解能NMRによる構造解析におけるカルボニル部の緩和時間が270ms e c以上であることを特徴とする請求項1～請求項4の何れかに記載のラミネート金属板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は容器用フィルムラミネート金属板に関するものである。更に詳しくは成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れる、絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴の素材に好適なラミネート金属板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】これらの問題を解決する方法として、金属缶の材料である鋼板、アルミニウム板等の金属板あるいは該金属板にめっき等各種の表面処理を施した金属板にフィルムをラミネートする方法がある。そして、フィルムのラミネート金属板を絞り成形やしごき成形加工して金属缶を製造する場合、フィルムには次のような特性が

要求される。

【0004】(1)フィルムと金属板との密着性に優れていること。

(2)成形性に優れ、成形後にピンホールなどの欠陥を生じないこと。

(3)金属缶に対する衝撃によって、フィルムが剥離したり、クラック、ピンホールが発生したりしないこと。

(4)缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したり、フィルムからの溶出物によって内容物の風味がそこなわれないこと(以下味特性と記載する)。

(5)絞り成形や蓋成形の後、印刷やシール剤硬化のため、あるいは内容物充填後の蒸気殺菌工程において、加熱を受けた際に、フィルム外観が白く変色しないこと(耐レトルト白化性)。

【0005】これらの要求を解決するために多くの提案がなされており、例えば特開昭64-22530号公報には特定の密度、面配向係数を有する金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、特開平2-57339号公報には特定の結晶性を有する金属板ラミネート用共重合ポリエステルフィルム等が開示されている。しかしながら、これらの提案は上述のような多岐にわたる要求特性を総合的に満足できるものではなく、特に高度な成形性、レトルト処理後の優れた味特性の両者が要求される用途では十分に満足できるレベルにあるとは言えなかった。

【0006】また、特開平9-302113号公報には、特定の組成を有する金属板ラミネート用ポリエステルフィルム等が開示されている。この提案によって多岐にわたる要求特性が解決されるが、金属板へのラミネートに際して、加熱された金属板によって、フィルム-金属板界面でフィルム樹脂が融解し、拘束された分子の運動性が開放されるため、缶に成形する際の成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、この接着界面に結晶成長し、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる難点があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解消することにより、成形性、耐熱性、耐衝撃性、味特性に優れるラミネート金属板の製造方法、特に絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶の素材に好適なラミネート金属板の製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、以下の手段によって達成される。

【0009】(1)融点240～300℃、カルボキシル末端基が10～50当量/トン、酸成分として実質的にイソフタル酸成分を含有しない二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際

に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルム  
の融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の  
温度 $T_i$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に  
下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を1~20  
msecの範囲内にしてラミネートすることを特徴とす  
るラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_i) \times t / (T_0 - T_f)$$

但し、 $t$ :ニップ時間

【0010】(2)前記(1)において、ニップ時間 $t$   
が0.005~0.05secの範囲内であることを特徴  
とするラミネート金属板の製造方法。

【0011】(3)前記(1)または(2)において、  
フィルムの厚さ方向屈折率が1.50以上であることを  
特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0012】(4)前記(1)~(3)において、ポリ  
エステル構成単位の95重量%以上がエチレンテレフ  
タレート単位および/またはエチレンナフタレート単位  
であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0013】(5)前記(1)~(4)において、固体  
高分解能NMRによる構造解析におけるカルボニル部の  
緩和時間が270msec以上であることを特徴とする  
ラミネート金属板の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、鋭意検討の結果、イソ  
フタル酸成分を実質的に含有せずにフィルム構造を高度  
に制御したフィルムを用いて、ラミネートの際の熱履歴  
を制御することにより、製缶工程での加熱履歴を経た後  
も、成形性、味特性が良好で、特に耐衝撃性と耐白化性  
に優れたラミネート鋼板が得られることを見出したこと  
に基づくものである。

【0015】以下、本発明について詳細に説明する。本  
発明で用いるポリエステルは、DSCにおける融点(融  
解ピーク温度)が240~300℃であることが、ラミ  
ネート性、レトルト時の味特性を良好とする点で必要で  
あるが、好ましくは、融点が245~300℃、特に好  
ましくは融点が246~300℃であることが望まし  
い。

【0016】さらに、本発明で用いるフィルムは、金属  
との密着性、レトルト後の味特性を良好とする点でポリ  
エステルのカルボキシル末端基量が10~50当量/ト  
ンであることが必要である。さらに、ポリエステルのカル  
ボキシル末端基量が15~48当量/トン、特に好ま  
しくは15~45当量/トンであると飲料缶としての長  
期保存性に優れるので好ましい。

【0017】本発明で用いるポリエステルは、酸成分と  
して実質的にイソフタル酸成分を含有しないことが必要  
であるが、レトルト後の味特性を良好とする点、製缶工  
程での摩耗粉の発生を抑制する点で、エチレンテレフタ  
レートおよび/またはエチレンナフタレートを主たる構  
成成分とすることが好ましい。なお、実質的にイソフタ

ル酸を含有しないとは、不可避免的に不純物として混入す  
るもの以外に、意図的にイソフタル酸を含有させないこ  
とをいう。

【0018】エチレンテレフタレートおよび/またはエ  
チレンナフタレートを主たる構成成分とするポリエステル  
とは、ポリエステルの95重量%以上がエチレンテレフ  
タレートおよび/またはエチレンナフタレートを構成  
成分とするポリエステルである。さらに好ましくは97  
重量%以上であると金属缶に飲料を長期充填しても味特  
性が良好であるので望ましい。

【0019】一方、味特性を損ねない範囲で他のジカル  
ボン酸成分、グリコール成分を共重合してもよく、ジカル  
ボン酸成分としては、例えば、ジフェニルジカルボン  
酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエ  
タンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル  
酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハ  
ク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン  
酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシン  
ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息  
香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。

【0020】一方、グリコール成分としては例えばプロ  
パンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘ  
キサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グ  
リコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グ  
リコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香  
族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレング  
リコール等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸  
成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0021】また、本発明の効果を阻害しない限りにお  
いて、ポリエステルにトリメリット酸、トリメシ酸、  
トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合して  
もよい。

【0022】本発明で用いるポリエステルに少量含有さ  
れる成分としては、ジエチレングリコール、ポリエチレ  
ングリコール、シクロヘキサンジメタノール、セバシン  
酸、ダイマー酸などがあるが、味特性が厳しい用途では  
ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどが  
あげられる。

【0023】本発明で用いるフィルムは、耐熱性、味特  
性の点で、ポリエステルの二軸延伸化することが必要で  
ある。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二  
軸延伸のいずれであってもよいが、延伸条件、熱処理条  
件を特定化し、フィルムの厚さ方向の屈折率が1.50  
以上であることが、ラミネート性、絞り成形性を良好と  
する点で好ましい。さらに、厚さ方向屈折率が1.51  
以上、特に1.52以上であると、ラミネート時に多少  
の温度のばらつきがあっても成形性、耐衝撃性を両立さ  
せる上で面配向係数を特定の範囲に制御することが可能  
となるので好ましい。

【0024】また、本発明で用いる二軸延伸ポリエス

ルフィルムは、製缶工程で絞り成形後に200~230℃程度の熱履歴を受けた後にネック部を加工する際の加工性向上の点で固体高分解能NMRによる構造解析におけるカルボニル部の緩和時間が270msec以上であることが好ましい。さらに好ましくは、280msec以上、特に好ましくは300msec以上である。

【0025】さらに、本発明で用いるフィルムは、ネック部を加工する際の加工性向上の点でポリエステル熱結晶化パラメータ $\Delta T_{cg}$ （昇温熱結晶化温度-ガラス転移温度）が60℃以上150℃以下が好ましく、特に好ましくは70℃以上150℃以下である。このような熱結晶性を付与する方法としては、触媒、分子量、ジエチレングリコールの含有量をコントロールすることにより達成しうる。

【0026】本発明で用いるフィルムは、成形性、耐衝撃性、味特性の点でポリエステルの固有粘度が0.5~1.5が好ましく、さらに好ましくは、0.6~1.3、特に好ましくは0.7~1.2である。

【0027】本発明で用いるポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01~5重量%、さらに好ましくは0.01~3重量%、特に好ましくは0.01~2重量%であることが製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても良好な耐衝撃性を維持する上で望ましい。このことは、200℃以上での耐酸化分解性が向上するものと考えられ、さらに公知の酸化防止剤を0.0001~1重量%添加してもよい。また、特性を損ねない範囲でジエチレングリコールをポリマ製造時に添加しても良い。

【0028】また、味特性を良好にする上で、フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を好ましくは27ppm以下、さらに好ましくは23ppm以下、特に好ましくは18ppm以下が望ましい。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を低下させる方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルの重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルの減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルの減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、ペント式押出機を使用して溶融押出する方法、ポリマを溶融押出する際に押出温度を高融点ポリマ側の融点+30℃以内、好ましくは融点+25℃以内で、短時間、好ましくは平均滞留時間1時間以内で押出す方法等を挙げることができる。

【0029】本発明で用いる二軸延伸フィルムは単層、積層いずれも使用できる。本発明で用いる二軸延伸フィルムの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、3~50μmであることが好ましく、さらに好ましくは8~30μmである。積層にて使用される場合、熱可塑性ポリマ、

熱硬化性ポリマなどのポリマを積層してもよく、ポリエステル、例えば高分子量ポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート、ブタンジオール、イソフタル酸残基骨格を有する共重合ポリエチレンテレフタレート、さらにジエチレングリコールを添加、共重合したポリエステルなどを積層してもよいが、味特性の点では、熱硬化性ポリマ、ジエチレングリコールを添加、共重合したポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリエチレンナフタレートが挙げられる。

【0030】本発明で用いる二軸延伸フィルムの製造方法としては、特に限定されないが例えばポリエステルの必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、静電印加などの方式によりキャストドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。該未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸、熱処理し、目的とする厚さ方向屈折率を有するフィルムを得る。好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

【0031】延伸倍率としてはそれぞれの方向に1.5~4.0倍、好ましくは1.8~3.5倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸速度は1000~200000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上ガラス転移温度+80℃以下であれば任意の温度とすることができるが、ガラス転移温度+20~60℃が好ましい。更に二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度は120℃以上250℃以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは150~240℃である。また熱処理時間は任意とすることができるが、0.1~60sec間が好ましく、さらに好ましくは1~20sec間である。熱処理はフィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後熱処理を行っても良い。

【0032】また、本発明で用いるフィルムの取扱性、加工性を向上させるために、平均粒子径0.01~5μmの公知の内部粒子、無機粒子および/または有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される粒子が0.01~10重量%含有されていることが好ましい。特に平均粒子径0.1~5μmの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子が0.01~3重量%含有されていることが缶内面に使用されるフィルムとして好ましい。

【0033】内部粒子の析出方法としては公知の技術を

採用できるが、例えば特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術が挙げられる。さらに特開昭59-204617号公報などの他の粒子との併用も行うことができる。5 $\mu$ mを越える平均粒子径を有する粒子を使用するとフィルムの欠陥が生じ易くなるので好ましくない。

【0034】無機粒子および/または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式シリカ、コロイド状シリカ、珪酸アルミ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子は二種以上を併用してもよい。

【0035】さらに、缶内面に使用される場合、中心線平均粗さRaは好ましくは0.003~0.05 $\mu$ m、さらに好ましくは0.005~0.03 $\mu$ mである。さらに、最大粗さRtとの比Rt/Raが4~50、好ましくは6~40であると高速製缶性が向上する。

【0036】次に、前記フィルムのラミネート方法について説明する。通常のラミネート金属板の製造を考えると、熱せられた金属板にフィルムを接触させ、ロールで圧着して、金属板界面のフィルム樹脂を溶融させて、金属板に濡れさせることによって、金属板とフィルムの接着を行っている。

【0037】本発明が対象とする二軸延伸ポリエステルフィルムを前記の方法で金属板にラミネートすると、加熱された金属板によって、フィルム-金属板界面でフィルム樹脂が融解する。緩和時間T $\rho$ で表現される抑制された分子運動性は、一旦フィルムが溶融してしまうと、この抑制効果が解消されて、加熱によって容易に結晶化を起こし、成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、この接着界面に結晶成長し、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる。

【0038】本発明者等による詳細な検討の結果、ラミネートに際して、このフィルムの分子運動性の抑制機能を失わせないためには、高温の金属板に接している時間を厳しく制限、特に、金属板がフィルムの融点以上の温度でフィルムと接している時間を厳密に制約する必要があることが判明した。

【0039】また、ラミネート金属板を容器用途に用いる場合、ラミネート後水冷されるまでのフィルム温度も成形性や耐衝撃性に大きく影響することも判明した。すなわち、ラミネート後水冷までのフィルム温度は、高い

ほどラミネート後の成形性能が優れるものの、フィルムが融点を超えると耐衝撃性がなくなり、かつ結晶化抑制効果も失われて、製缶工程中の加熱によって、この加熱工程後、成形性もフィルムの密着性もなくなってしまう。逆にラミネート後水冷までのフィルム温度が低いと、耐衝撃性が優れるものの、ラミネート金属板のフィルム加工性が不十分になり、高度の成形に耐えられない。

【0040】フィルムの温度は、ラミネート時点で、金属板に接する面が最も高い。ラミネート時の金属板の温度とラミネート時間を制限することによって、フィルムの持っている加工性や耐衝撃性、耐レトルト白化性を維持できることが判明した。これは、樹脂の溶融には、温度と時間が必要であるため、極めて短時間の高温状態であれば、融点以上の温度であっても、溶融せず、フィルムの本来持っている物性を実質的に残存させた状態で、金属板と接する側のフィルムの極表面部が、金属板の表面にそって変形するため、良好な接着が可能となっているものと考えられる。

【0041】従来より行われているラミネート方法では、ラミネートに際して、短時間融着の達成が困難なため、より高速でのラミネートが必要である。

【0042】高度の成形が可能で、且つ製缶工程で加熱後も密着性に優れるようにするには、金属板をフィルム融点より高温にしてラミネートをはじめ、できるだけ短時間でロールによるフィルム圧着を行いフィルム温度をフィルムの融点以下の温度に下げることが不可欠であり、さらにニップをでたラミネートフィルムを、できるだけ短時間でガラス転移点以下の温度まで冷却することも重要であることもわかった。

【0043】このような知見に更に検討を加えた結果、フィルムのラミネート方法としては、以下に記載する方法が好適であることが明らかになった。

【0044】本発明においては、前記の二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度T $_0$ をフィルムの融点T $_f$ の温度以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度T $_1$ をフィルムの融点T $_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1~20msecの範囲内にしてラミネートする必要がある。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_f)$$

但し、t：ニップ時間

【0045】ラミネートインデックスKが1msec未満では、フィルムが金属板に接着するのに充分でなく、加工に耐えないで加工中に剥離する。また20msecを超えると、金属板との密着面の近傍の分子運動性の抑制効果が失われてしまう。そのままでの成形性能は得られるが、成形後フィルムの歪み取りなどの加熱を受けると、ラミネート金属板のフィルムと金属板界面近傍に、球晶が成長し、密着性や加熱された後の成形性能、内容

物充填後の殺菌工程での白化等が生じてしまう。ラミネートインデックスKのより好ましい範囲は2~15 msec、特に好ましい範囲は5~10 msecである。

【0046】良好な密着性、耐レトルト白化性、加工性を得るために、ラミネート開始時の金属板温度 $T_0$ をフィルム融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にする。

【0047】ラミネート開始時の金属板温度 $T_0$ がフィルム融点+40℃を超えるとラミネート界面でフィルムが溶融しやすくなり、またフィルム融点+2℃を下回ると、短時間のラミネートでは、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、ラミネート開始時の金属板温度 $T_0$ は、フィルム融点+2℃~フィルム融点+40℃の範囲であることが好ましく、より好ましい範囲はフィルム融点+10℃~フィルム融点+40℃の範囲、特に好ましい範囲は、フィルム融点+20℃~フィルム融点+30℃の範囲である。

【0048】ニップ時間（ニップ長さ/ラミネート速度）が0.05 secを超えるとラミネート時間が長すぎて、加工性と耐衝撃性のどちらかが特性が低下する。また、0.005 secを下回ると、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、好ましいニップ時間は0.005~0.05 secであり、より好ましくは、0.01~0.04 sec、特に好ましくは、0.015~0.03 secである。

【0049】ニップ加圧力とは、ロール加圧力をニップ面積で割ったものであり、ニップ加圧力は1~30 kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。低すぎると、融点以上であっても、時間が短時間であるため、接着時の変形が充分でなく十分な密着性を得にくい。さらに、接着中の冷却効果も十分に得られない。加圧力が大きくても特に品質面の不都合はないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく、設備的な強度が必要となり、設備が大きくなって不経済となる。加圧力のより好ましい範囲は5~20 kg/cm<sup>2</sup>、特に好ましい範囲は5~15 kg/cm<sup>2</sup>である。

【0050】また、ラミネートロール直径/ラミネート速度の比率が0.3 secを超えると短時間でラミネートしながら、ラミネートロール入側と出側の板温度を前記所望の範囲にすることが困難になる。従って、ラミネートロール直径/ラミネート速度の比率は0.3 sec以下にするのが好ましく、より好ましくは0.25 sec以下、特に好ましくは0.2 sec以下である。

【0051】ラミネート後水冷まで時間が5 secを超えると結晶化が進行して、加工性、加工後密着性が劣化するので、5 sec未満が好ましい。より好ましくは2 sec未満、特に好ましくは1 sec未満である。なお、ラミネート時間は短くても特に不都合はない。水冷

に際しての水温は、特に規定はしないが、フィルムのガラス転移点以下の温度が好ましい。2層以上のフィルムにあっては、ガラス転移点が低い方の温度以下であることが好ましい。

【0052】また、必要によっては、ラミネートした後、表面にパラフィン系等のワックスを塗布して、製缶の加工に際して潤滑性能を付与してもかまわない。

【0053】本発明の金属板とは特に限定されないが、成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。さらに、鉄を素材とする金属板の場合、その表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。特に金属クロム換算値でクロムとして6.5~150 mg/m<sup>2</sup>のクロム層と5~30 mg/m<sup>2</sup>の水和酸化物を金属クロムの上層に有する金属板が好ましく、さらに、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅうなどを設けてもよい。スズメッキの場合0.5~15 mg/m<sup>2</sup>、ニッケルまたはアルミニウムの場合1.8~20 g/m<sup>2</sup>のメッキ量を有するものが好ましい。

【0054】本発明のラミネート金属板は、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面被覆用に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため好ましく使用することができる。

【0055】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。

【0056】金属板として、低炭素A1-キルド鋼の連続鋳造スラブを、熱間圧延、脱スケール、冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した、調質度T4CA、寸法0.196 mm×920 mmの冷延鋼帯を使用して、脱脂、酸洗の後、電解クロメート処理によって、金属クロム130 mg/m<sup>2</sup>、クロム酸化物15 mg/m<sup>2</sup>のめっき施したTFSを準備した。

【0057】また、二軸延伸ポリエステルフィルムとして、厚さ20 μm又は25 μmの1層又は2層からなるPETフィルムを準備した。

【0058】準備した金属板に準備した二軸延伸ポリエステルフィルムをラミネートした。ラミネートに際しては、スチールロールによる加熱に続いて、誘導加熱ロールを用いて、ラミネート時のTFSの板温を282℃に加熱し、幅1400 mmのラミネートロールで加圧してフィルムを両面にラミネートした。ラミネート後水温75℃の蒸留水中で冷却した後、両面にロールコーターを用いてパラフィンワックスを片面あたり50 mg/m<sup>2</sup>塗布し、巻き取り、ラミネート金属板を製造した。2層



フィルムの場合、B層がラミネート面になるようにラミネートした。前記で得たラミネート金属板の性能を調査した。

【0059】準備した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性、ラミネート条件および性能の調査結果を表1に記載した。なお表1中の略号は以下の通りである。

PET：ポリエチレンテレフタレート

PET/I：イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート（数字は共重合モル%）

PET/DEG：ジエチレングリコール共重合ポリエチレンテレフタレート（数字は共重合モル%）

DEG：ジエチレングリコール

【0060】また、フィルムの特性は下記の(1)～(7)、ラミネート金属板の特性は下記の(8)～(12)の方法により測定、評価した。更に、(8)～(12)の評価結果について、総合評価を行い、(8)～(12)の評価が何れも良以上のものを総合評価：○、何れかの評価で可以下の評価があった場合、総合評価：×とした。

【0061】(1) ポリエステル中のジエチレングリコール成分の含有量

NMR ( $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル) によって測定した。

【0062】(2) ポリエステルの固有粘度  
ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

【0063】(3) ポリエステルのカルボキシル末端基量

ポリエステルをo-クレゾール/クロロホルム（重量比7/3）に90～100℃20分の条件で溶解し、アルカリで電位差滴定を行ない求めた。

【0064】(4) フィルムの厚さ方向屈折率  
ナトリウムD線（波長589nm）を光源として、アッベ屈折計を用いて測定した。

【0065】(5) ポリエステルの融点  
熱結晶化パラメータポリエステルを乾燥、溶融後急冷し、示差走査熱量計（パーキン・エルマー社製DSC-2型）により、16℃/minの昇温速度で測定した。

【0066】(6) フィルム中のアセトアルデヒド含有量

フィルムの微粉末を2g採取しイオン交換水と共に耐圧容器に仕込み、120℃で60分間水抽出後、高感度ガスクロで定量した。

【0067】(7) 固体高分解能NMRによる緩和時間T1ρ

固体NMRの測定装置は、日本電子製スペクトロメータJNM-GX270、日本電子製固体アンプ、MASコントローラNM-GSH27MU、日本電子製プローブNM-GSH27TVT.Wを用いた。測定は $^{13}\text{C}$ 核のT1ρ（回転座標における縦緩和）測定を実施した。

【0068】測定は、温度24.5℃、湿度50RH

%、静磁場強度6.34T（テスラ）下で、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ の共鳴周波数はそれぞれ270.2MHz、67.94MHzである。ケミカルシフトの異方性の影響を消すためにMAS（マジック角度回転）法を採用した。回転数は3.5～3.7kHzで行った。パルス系列の条件は、 $^1\text{H}$ に対して90°、パルス幅4μsec、ロッキング磁場強度62.5kHzとした。 $^1\text{H}$ の分極を $^{13}\text{C}$ に移すCP（クロスポーラリゼーション）の接触時間は1.5msecである。また保持時間τとしては、0.001、0.5、0.7、1、3、7、10、20、30、40、50msecをもちいた。

【0069】保持時間τ後の $^{13}\text{C}$ の磁化ベクトルの自由誘導減衰（FID）を測定した（FID測定中 $^1\text{H}$ による双極子相互作用の影響を除去するために高出力デカップリングを行った。なお、S/N比を向上させるため、512回の積算を行った）。また、パルス繰り返し時間としては、5sec～15secの間で行った。なお、測定データの中でカルボニル炭素（164ppm、内部標準シリコンゴム1.56ppm）について下記解析を行った。

【0070】T1ρ値は、通常 $I(t) = \sum (A_i) \exp(-t/T1\rho_i)$ （ $A_i$ : T1ρiに対する成分の割合）で記述することができ、各保持時間に対して観測されたピーク強度を片対数プロットすることにより、その傾きから求めることができる。ここでは2成分系（T1ρ1：非晶成分、T1ρ2：結晶成分）で解析し、下記の式を用い最小2乗法フィッティングによりその値を求めた。

【0071】 $I(t) = fa1 \cdot \exp(-t/T1\rho1) + fa2 \cdot \exp(-t/T1\rho2)$

fa1：T1ρ1に対する成分の割合

fa2：T1ρ2に対する成分の割合

fa1+fa2=1

ここで、緩和時間T1ρとしてはT1ρ2を用いる。

【0072】(8) 成形性

試料を絞り成形機を用いて、順次絞り比（成形前径/成形後径）1.6、2.1および2.8の3段階、80～100℃において成形可能温度領域で成形した缶を得た。第2段階及び第3段階の成形で得られた缶内に1%の食塩水を入れて、食塩水中の電極と金属缶に6vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優：0.001mA未満

良：0.001mA以上0.01mA未満

可：0.01mA以上0.1mA未満

不可：0.1mA以上

【0073】(9) 耐衝撃性

第3段階の絞り成形加工後、成形性の評価が良以上の缶について、水を満注し、各試験について10個ずつを高さ1.25mから塩ビタイル床面に落とした後、電極と金属缶に6vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み



取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優：0.001mA未満

良：0.001mA以上0.01mA未満

可：0.01mA以上0.1mA未満

不可：0.1mA以上

#### 【0074】(10) 味特性

第3段階の絞り成形加工後の缶に120℃×30分の加圧蒸気処理を行った後、香料水溶液d-リモネン25ppm水溶液を350ml充填し、40℃密封後45日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

優：臭気に全く変化が見られない。

良：臭気にほとんど変化が見られない。

可：臭気にやや変化が見られる。

不可：臭気に変化が大きく見られる。

#### 【0075】(11) 耐レトルト白化性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、水を満注したのち蓋を巻き締め、各試験について10缶ずつを125

℃で30分間の加圧水蒸気中に保持し、底面および胴部分の白化程度を以下の基準で目視判定した。

優：変化なし。

良：ほとんど変化が認められない。

可：部分的にわずかに白化が認められる。

不可：全体に白化が認められる。

#### 【0076】(12) 加熱加工後密着性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、200℃で2分間加熱し、ワックス分を除去した後、缶上部をネックイン絞り加工を加え、続いて、蓋巻き締め用にフランジ成形を施した。このフランジ部分内外面のフィルムの密着程度を以下の基準で判定した。

優：変化なし。

良：ほとんど変化が認められない。

可：端部にわずかにハガレが認められる。

不可：フランジ全体にハガレが認められる。

#### 【0077】

【表1】

|  |  | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 | 比較例10 | 比較例11 | 比較例12 | 比較例13 | 比較例14 | 比較例15 | 比較例16 | 比較例17 | 比較例18 | 比較例19 | 比較例20 | 比較例21 | 比較例22 | 比較例23 | 比較例24 | 比較例25 | 比較例26 | 比較例27 | 比較例28 | 比較例29 | 比較例30 | 比較例31 | 比較例32 | 比較例33 | 比較例34 | 比較例35 | 比較例36 | 比較例37 | 比較例38 | 比較例39 | 比較例40 | 比較例41 | 比較例42 | 比較例43 | 比較例44 | 比較例45 | 比較例46 | 比較例47 | 比較例48 | 比較例49 | 比較例50 | 比較例51 | 比較例52 | 比較例53 | 比較例54 | 比較例55 | 比較例56 | 比較例57 | 比較例58 | 比較例59 | 比較例60 | 比較例61 | 比較例62 | 比較例63 | 比較例64 | 比較例65 | 比較例66 | 比較例67 | 比較例68 | 比較例69 | 比較例70 | 比較例71 | 比較例72 | 比較例73 | 比較例74 | 比較例75 | 比較例76 | 比較例77 | 比較例78 | 比較例79 | 比較例80 | 比較例81 | 比較例82 | 比較例83 | 比較例84 | 比較例85 | 比較例86 | 比較例87 | 比較例88 | 比較例89 | 比較例90 | 比較例91 | 比較例92 | 比較例93 | 比較例94 | 比較例95 | 比較例96 | 比較例97 | 比較例98 | 比較例99 | 比較例100 | 比較例101 | 比較例102 | 比較例103 | 比較例104 | 比較例105 | 比較例106 | 比較例107 | 比較例108 | 比較例109 | 比較例110 | 比較例111 | 比較例112 | 比較例113 | 比較例114 | 比較例115 | 比較例116 | 比較例117 | 比較例118 | 比較例119 | 比較例120 | 比較例121 | 比較例122 | 比較例123 | 比較例124 | 比較例125 | 比較例126 | 比較例127 | 比較例128 | 比較例129 | 比較例130 | 比較例131 | 比較例132 | 比較例133 | 比較例134 | 比較例135 | 比較例136 | 比較例137 | 比較例138 | 比較例139 | 比較例140 | 比較例141 | 比較例142 | 比較例143 | 比較例144 | 比較例145 | 比較例146 | 比較例147 | 比較例148 | 比較例149 | 比較例150 | 比較例151 | 比較例152 | 比較例153 | 比較例154 | 比較例155 | 比較例156 | 比較例157 | 比較例158 | 比較例159 | 比較例160 | 比較例161 | 比較例162 | 比較例163 | 比較例164 | 比較例165 | 比較例166 | 比較例167 | 比較例168 | 比較例169 | 比較例170 | 比較例171 | 比較例172 | 比較例173 | 比較例174 | 比較例175 | 比較例176 | 比較例177 | 比較例178 | 比較例179 | 比較例180 | 比較例181 | 比較例182 | 比較例183 | 比較例184 | 比較例185 | 比較例186 | 比較例187 | 比較例188 | 比較例189 | 比較例190 | 比較例191 | 比較例192 | 比較例193 | 比較例194 | 比較例195 | 比較例196 | 比較例197 | 比較例198 | 比較例199 | 比較例200 | 比較例201 | 比較例202 | 比較例203 | 比較例204 | 比較例205 | 比較例206 | 比較例207 | 比較例208 | 比較例209 | 比較例210 | 比較例211 | 比較例212 | 比較例213 | 比較例214 | 比較例215 | 比較例216 | 比較例217 | 比較例218 | 比較例219 | 比較例220 | 比較例221 | 比較例222 | 比較例223 | 比較例224 | 比較例225 | 比較例226 | 比較例227 | 比較例228 | 比較例229 | 比較例230 | 比較例231 | 比較例232 | 比較例233 | 比較例234 | 比較例235 | 比較例236 | 比較例237 | 比較例238 | 比較例239 | 比較例240 | 比較例241 | 比較例242 | 比較例243 | 比較例244 | 比較例245 | 比較例246 | 比較例247 | 比較例248 | 比較例249 | 比較例250 | 比較例251 | 比較例252 | 比較例253 | 比較例254 | 比較例255 | 比較例256 | 比較例257 | 比較例258 | 比較例259 | 比較例260 | 比較例261 | 比較例262 | 比較例263 | 比較例264 | 比較例265 | 比較例266 | 比較例267 | 比較例268 | 比較例269 | 比較例270 | 比較例271 | 比較例272 | 比較例273 | 比較例274 | 比較例275 | 比較例276 | 比較例277 | 比較例278 | 比較例279 | 比較例280 | 比較例281 | 比較例282 | 比較例283 | 比較例284 | 比較例285 | 比較例286 | 比較例287 | 比較例288 | 比較例289 | 比較例290 | 比較例291 | 比較例292 | 比較例293 | 比較例294 | 比較例295 | 比較例296 | 比較例297 | 比較例298 | 比較例299 | 比較例300 | 比較例301 | 比較例302 | 比較例303 | 比較例304 | 比較例305 | 比較例306 | 比較例307 | 比較例308 | 比較例309 | 比較例310 | 比較例311 | 比較例312 | 比較例313 | 比較例314 | 比較例315 | 比較例316 | 比較例317 | 比較例318 | 比較例319 | 比較例320 | 比較例321 | 比較例322 | 比較例323 | 比較例324 | 比較例325 | 比較例326 | 比較例327 | 比較例328 | 比較例329 | 比較例330 | 比較例331 | 比較例332 | 比較例333 | 比較例334 | 比較例335 | 比較例336 | 比較例337 | 比較例338 | 比較例339 | 比較例340 | 比較例341 | 比較例342 | 比較例343 | 比較例344 | 比較例345 | 比較例346 | 比較例347 | 比較例348 | 比較例349 | 比較例350 | 比較例351 | 比較例352 | 比較例353 | 比較例354 | 比較例355 | 比較例356 | 比較例357 | 比較例358 | 比較例359 | 比較例360 | 比較例361 | 比較例362 | 比較例363 | 比較例364 | 比較例365 | 比較例366 | 比較例367 | 比較例368 | 比較例369 | 比較例370 | 比較例371 | 比較例372 | 比較例373 | 比較例374 | 比較例375 | 比較例376 | 比較例377 | 比較例378 | 比較例379 | 比較例380 | 比較例381 | 比較例382 | 比較例383 | 比較例384 | 比較例385 | 比較例386 | 比較例387 | 比較例388 | 比較例389 | 比較例390 | 比較例391 | 比較例392 | 比較例393 | 比較例394 | 比較例395 | 比較例396 | 比較例397 | 比較例398 | 比較例399 | 比較例400 | 比較例401 | 比較例402 | 比較例403 | 比較例404 | 比較例405 | 比較例406 | 比較例407 | 比較例408 | 比較例409 | 比較例410 | 比較例411 | 比較例412 | 比較例413 | 比較例414 | 比較例415 | 比較例416 | 比較例417 | 比較例418 | 比較例419 | 比較例420 | 比較例421 | 比較例422 | 比較例423 | 比較例424 | 比較例425 | 比較例426 | 比較例427 | 比較例428 | 比較例429 | 比較例430 | 比較例431 | 比較例432 | 比較例433 | 比較例434 | 比較例435 | 比較例436 | 比較例437 | 比較例438 | 比較例439 | 比較例440 | 比較例441 | 比較例442 | 比較例443 | 比較例444 | 比較例445 | 比較例446 | 比較例447 | 比較例448 | 比較例449 | 比較例450 | 比較例451 | 比較例452 | 比較例453 | 比較例454 | 比較例455 | 比較例456 | 比較例457 | 比較例458 | 比較例459 | 比較例460 | 比較例461 | 比較例462 | 比較例463 | 比較例464 | 比較例465 | 比較例466 | 比較例467 | 比較例468 | 比較例469 | 比較例470 | 比較例471 | 比較例472 | 比較例473 | 比較例474 | 比較例475 | 比較例476 | 比較例477 | 比較例478 | 比較例479 | 比較例480 | 比較例481 | 比較例482 | 比較例483 | 比較例484 | 比較例485 | 比較例486 | 比較例487 | 比較例488 | 比較例489 | 比較例490 | 比較例491 | 比較例492 | 比較例493 | 比較例494 | 比較例495 | 比較例496 | 比較例497 | 比較例498 | 比較例499 | 比較例500 | 比較例501 | 比較例502 | 比較例503 | 比較例504 | 比較例505 | 比較例506 | 比較例507 | 比較例508 | 比較例509 | 比較例510 | 比較例511 | 比較例512 | 比較例513 | 比較例514 | 比較例515 | 比較例516 | 比較例517 | 比較例518 | 比較例519 | 比較例520 | 比較例521 | 比較例522 | 比較例523 | 比較例524 | 比較例525 | 比較例526 | 比較例527 | 比較例528 | 比較例529 | 比較例530 | 比較例531 | 比較例532 | 比較例533 | 比較例534 | 比較例535 | 比較例536 | 比較例537 | 比較例538 | 比較例539 | 比較例540 | 比較例541 | 比較例542 | 比較例543 | 比較例544 | 比較例545 | 比較例546 | 比較例547 | 比較例548 | 比較例549 | 比較例550 | 比較例551 | 比較例552 | 比較例553 | 比較例554 | 比較例555 | 比較例556 | 比較例557 | 比較例558 | 比較例559 | 比較例560 | 比較例561 | 比較例562 | 比較例563 | 比較例564 | 比較例565 | 比較例566 | 比較例567 | 比較例568 | 比較例569 | 比較例570 | 比較例571 | 比較例572 | 比較例573 | 比較例574 | 比較例575 | 比較例576 | 比較例577 | 比較例578 | 比較例579 | 比較例580 | 比較例581 | 比較例582 | 比較例583 | 比較例584 | 比較例585 | 比較例586 | 比較例587 | 比較例588 | 比較例589 | 比較例590 | 比較例591 | 比較例592 | 比較例593 | 比較例594 | 比較例595 | 比較例596 | 比較例597 | 比較例598 | 比較例599 | 比較例600 | 比較例601 | 比較例602 | 比較例603 | 比較例604 | 比較例605 | 比較例606 | 比較例607 | 比較例608 | 比較例609 | 比較例610 | 比較例611 | 比較例612 | 比較例613 | 比較例614 | 比較例615 | 比較例616 | 比較例617 | 比較例618 | 比較例619 | 比較例620 | 比較例621 | 比較例622 | 比較例623 | 比較例624 | 比較例625 | 比較例626 | 比較例627 | 比較例628 | 比較例629 | 比較例630 | 比較例631 | 比較例632 | 比較例633 | 比較例634 | 比較例635 | 比較例636 | 比較例637 | 比較例638 | 比較例639 | 比較例640 | 比較例641 | 比較例642 | 比較例643 | 比較例644 | 比較例645 | 比較例646 | 比較例647 | 比較例648 | 比較例649 | 比較例650 | 比較例651 | 比較例652 | 比較例653 | 比較例654 | 比較例655 | 比較例656 | 比較例657 | 比較例658 | 比較例659 | 比較例660 | 比較例661 | 比較例662 | 比較例663 | 比較例664 | 比較例665 | 比較例666 | 比較例667 | 比較例668 | 比較例669 | 比較例670 | 比較例671 | 比較例672 | 比較例673 | 比較例674 | 比較例675 | 比較例676 | 比較例677 | 比較例678 | 比較例679 | 比較例680 | 比較例681 | 比較例682 | 比較例683 | 比較例684 | 比較例685 | 比較例686 | 比較例687 | 比較例688 | 比較例689 | 比較例690 | 比較例691 | 比較例692 | 比較例693 | 比較例694 | 比較例695 | 比較例696 | 比較例697 | 比較例698 | 比較例699 | 比較例700 | 比較例701 | 比較例702 | 比較例703 | 比較例704 | 比較例705 | 比較例706 | 比較例707 | 比較例708 | 比較例709 | 比較例710 | 比較例711 | 比較例712 | 比較例713 | 比較例714 | 比較例715 | 比較例716 | 比較例717 | 比較例718 | 比較例719 | 比較例720 | 比較例721 | 比較例722 | 比較例723 | 比較例724 | 比較例725 | 比較例726 | 比較例727 | 比較例728 | 比較例729 | 比較例730 | 比較例731 | 比較例732 | 比較例733 | 比較例734 | 比較例735 | 比較例736 | 比較例737 | 比較例738 | 比較例739 | 比較例740 | 比較例741 | 比較例742 | 比較例743 | 比較例744 | 比較例745 | 比較例746 | 比較例747 | 比較例748 | 比較例749 | 比較例750 | 比較例751 | 比較例752 | 比較例753 | 比較例754 | 比較例755 | 比較例756 | 比較例757 | 比較例758 | 比較例759 | 比較例760 | 比較例761 | 比較例762 | 比較例763 | 比較例764 | 比較例765 | 比較例766 | 比較例767 | 比較例768 | 比較例769 | 比較例770 | 比較例771 | 比較例772 | 比較例773 | 比較例774 | 比較例775 | 比較例776 | 比較例777 | 比較例778 | 比較例779 | 比較例780 | 比較例781 | 比較例782 | 比較例783 | 比較例784 | 比較例785 | 比較例786 | 比較例787 | 比較例788 | 比較例789 | 比較例790 | 比較例791 | 比較例792 | 比較例793 | 比較例794 | 比較例795 | 比較例796 | 比較例797 | 比較例798 | 比較例799 | 比較例800 | 比較例801 | 比較例802 | 比較例803 | 比較例804 | 比較例805 | 比較例806 | 比較例807 | 比較例808 | 比較例809 | 比較例810 | 比較例811 | 比較例812 | 比較例813 | 比較例814 | 比較例815 | 比較例816 | 比較例817 | 比較例818 | 比較例819 | 比較例820 | 比較例821 | 比較例822 | 比較例823 | 比較例824 | 比較例825 | 比較例826 | 比較例827 | 比較例828 | 比較例829 | 比較例830 | 比較例831 | 比較例832 | 比較例833 | 比較例834 | 比較例835 | 比較例836 | 比較例837 | 比較例838 | 比較例839 | 比較例840 | 比較例841 | 比較例842 | 比較例843 | 比較例844 | 比較例845 | 比較例846 | 比較例847 | 比較例848 | 比較例849 | 比較例850 | 比較例851 | 比較例852 | 比較例853 | 比較例854 | 比較例855 | 比較例856 | 比較例857 | 比較例858 | 比較例859 | 比較例860 | 比較例861 | 比較例862 | 比較例863 | 比較例864 | 比較例865 | 比較例866 | 比較例867 | 比較例868 | 比較例869 | 比較例870 | 比較例871 | 比較例872 | 比較例873 | 比較例874 | 比較例875 | 比較例876 | 比較例877 | 比較例878 | 比較例879 | 比較例880 | 比較例881 | 比較例882 | 比較例883 | 比較例884 | 比較例885 | 比較例886 | 比較例887 | 比較例888 | 比較例889 | 比較例890 | 比較例891 | 比較例892 | 比較例893 | 比較例894 | 比較例895 | 比較例896 | 比較例897 | 比較例898 | 比較例899 | 比較例900 | 比較例901 | 比較例902 | 比較例903 | 比較例904 | 比較例905 | 比較例906 | 比較例907 | 比較例908 | 比較例909 | 比較例910 | 比較例911 | 比較例912 | 比較例913 | 比較例914 | 比較例915 | 比較例916 | 比較例917 | 比較例918 | 比較例919 | 比較例920 | 比較例921 | 比較例922 | 比較例923 | 比較例924 | 比較例925 | 比較例926 | 比較例927 | 比較例928 | 比較例929 | 比較例930 | 比較例931 | 比較例932 | 比較例933 | 比較例934 | 比較例935 | 比較例936 | 比較例937 | 比較例938 | 比較例939 | 比較例940 | 比較例941 | 比較例942 | 比較例943 | 比較例944 | 比較例945 | 比較例946 | 比較例947 | 比較例948 | 比較例949 | 比較例950 | 比較例951 | 比較例952 | 比較例953 | 比較例954 | 比較例955 | 比較例956 | 比較例957 | 比較例958 | 比較例959 | 比較例960 | 比較例961 | 比較例962 | 比較例963 | 比較例964 | 比較例965 | 比較例966 | 比較例967 | 比較例968 | 比較例969 | 比較例970 | 比較例971 | 比較例972 | 比較例973 | 比較例974 | 比較例975 | 比較例976 | 比較例977 | 比較例978 | 比較例979 | 比較例980 | 比較例981 | 比較例982 | 比較例983 | 比較例984 | 比較例985 | 比較例986 | 比較例987 | 比較例988 | 比較例989 | 比較例990 | 比較例991 | 比較例992 | 比較例993 | 比較例994 | 比較例995 | 比較例996 | 比較例997 | 比較例998 | 比較例999 | 比較例1000 | 比較例1001 | 比較例1002 | 比較例1003 | 比較例1004 | 比較例1005 | 比較例1006 | 比較例1007 | 比較例1008 | 比較例1009 | 比較例1010 | 比較例1011 | 比較例1012 | 比較例1013 | 比較例1014 | 比較例1015 | 比較例1016 | 比較例1017 | 比較例1018 | 比較例1019 | 比較例1020 | 比較例1021 | 比較例1022 | 比較例1023 | 比較例1024 | 比較例1025 | 比較例1026 | 比較例1027 | 比較例1028 | 比較例1029 | 比較例1030 | 比較例1031 | 比較例1032 | 比較例1033 | 比較例1034 | 比較例1035 | 比較例1036 | 比較例1037 | 比較例1038 | 比較例1039 | 比較例1040 | 比較例1041 | 比較例1042 | 比較例1043 | 比較例1044 | 比較例1045 | 比較例1046 | 比較例1047 | 比較例1048 | 比較例1049 | 比較例1050 | 比較例1051 | 比較例1052 | 比較例1053 | 比較例1054 | 比較例1055 | 比較例1056 | 比較例1057 | 比較例1058 | 比較例1059 | 比較例1060 | 比較例1061 | 比較例1062 | 比較例1063 | 比較例1064 | 比較例1065 | 比較例1066 | 比較例1067 | 比較例1068 | 比較例1069 | 比較例1070 | 比較例1071 | 比較例1072 | 比較例1073 | 比較例1074 | 比較例1075 | 比較例1076 | 比較例1077 | 比較例1078 | 比較例1079 | 比較例1080 | 比較例1081 | 比較例1082 | 比較例1083 | 比較例1084 | 比較例1085 | 比較例1086 | 比較例1087 | 比較例1088 | 比較例1089 | 比較例1090 | 比較例1091 | 比較例1092 | 比較例1093 | 比較例1094 | 比較例1095 | 比較例1096 | 比較例1097 | 比較例1098 | 比較例1099 | 比較例1100 | 比較例1101 | 比較例1102 | 比較例1103 | 比較例1104 | 比較例1105 | 比較例1106 | 比較例1107 | 比較例1108 | 比較例1109 | 比較例1110 | 比較例1111 | 比較例1112 | 比較例1113 | 比較例1114 | 比較例1115 | 比較例1116 | 比較例1117 | 比較例1118 | 比較例1119 | 比較例1120 | 比較例1121 | 比較例1122 | 比較例1123 | 比較例1124 | 比較例1125 | 比較例1126 | 比較例1127 | 比較例1128 | 比較例1129 | 比較例1130 | 比較例1131 | 比較例1132 | 比較例1133 | 比較例1134 | 比較例1135 | 比較例1136 | 比較例1137 | 比較例1138 | 比較例1139 | 比較例1140 | 比較例1141 | 比較例1142 | 比較例1143 | 比較例1144 | 比較例1145 | 比較例1146 | 比較例1147 | 比較例1148 | 比較例1149 | 比較例1150 | 比較例1151 | 比較例1152 | 比較例1153 | 比較例1154 | 比較例1155 | 比較例1156 | 比較例1157 | 比較例1158 | 比較例1159 | 比較例1160 | 比較例1161 | 比較例1162 | 比較例1163 | 比較例1164 | 比較例1165 | 比較例1166 | 比較例1167 | 比較例1168 | 比較例1169 | 比較例1170 | 比較例1171 | 比較例1172 | 比較例1173 | 比較例1174 | 比較例1175 | 比較例1176 | 比較例1177 | 比較例1178 | 比較例1179 | 比較例1180 | 比較例1181 | 比較例1182 | 比較例1183 | 比較例1184 | 比較例1185 | 比較例1186 | 比較例1187 | 比較例1188 | 比較例1189 | 比較例1190 | 比較例1191 | 比較例1192 | 比較例1193 | 比較例1194 | 比較例1195 | 比較例1196 | 比較例1197 | 比較例1198 | 比較例1199 | 比較例1200 | 比較例1201 | 比較例1202 | 比較例1203 | 比較例1204 | 比較例1205 | 比較例1206 | 比較例1207 | 比較例1208 | 比較例1209 | 比較例1210 | 比較例1211 | 比較例1212 | 比較例1213 | 比較例1214 | 比較例1215 | 比較例1216 | 比較例1217 | 比較例1218 | 比較例1219 | 比較例1220 | 比較例1221 | 比較例1222 | 比較例1223 | 比較例1224 | 比較例1225 | 比較例1 |
|--|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|
|--|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テロト\* (参考)

)

B 2 9 L 9:00

(72) 発明者 鈴木 威

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 茂野 雅彦

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 渡辺 真介

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA22 AB01B AB03 AB10

AK41A AK41C AK41J AK42A

AK42C AK42J AL01A AL01C

BA02 BA03 BA06 BA10A

BA10C BA13 EH012 EJ192

EJ38A EJ38C EJ422 EJ69

GB16 GB18 JA04A JA04C

JK06 JK10 JK20 JL00 JL01

JN18A JN18C YY00A YY00C

4F211 AA24 AA24E AA26E AD03

AD08 AG03 AH55 AR06 TA13

TC05 TN09 TQ03 TQ10

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the film lamination metal plate for containers. Furthermore, it is related with the manufacture approach of the suitable lamination metal plate for the lid of a metal can and the material of a drum which are manufactured by fabrication which is excellent in a moldability, shock resistance, a taste property, and retort-proof milkiness nature in detail, such as draw forming and cover-printing shaping.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the can inside and external surface of a metal can applied the thing which made the solvent dissolve or distribute various thermosetting resin, such as an epoxy system and a phenol system, for the purpose of corrosion prevention, and covering a surface of metal has been performed widely. However, desiccation of a coating takes long duration to the covering approach of such thermosetting resin, productivity falls or it has problems which are not desirable, such as environmental pollution by a lot of organic solvents.

[0003] The approach of laminating a film is in the metal plate which performed various kinds of surface treatment, such as plating, to the metal plate or these metal plates which are the ingredients of a metal can, such as a steel plate and an aluminum plate, as an approach of solving these problems. And the lamination metal plate of a film is required of the following properties by the film, when carrying out cover-printing fabrication and manufacturing a metal can, draw forming and.

[0004] (1) Excel in the adhesion of a film and a metal plate.

(2) Excel in a moldability and don't produce the defect of a pinhole etc. after shaping.

(3) By the impact over a metal can, a film should not exfoliate or a crack and a pinhole should not occur.

(4) The scent component of the contents of a can does not stick to a film, or the flavor of contents is not spoiled with the effluent from a film (it is indicated as a taste property below).

(5) After draw forming or lid shaping, in the steamy sterilization process after the contents restoration for printing or sealing-compound hardening, when heating is received, a film appearance does not discolor white (retort-proof milkiness nature).

[0005] The polyester film for a metal plate lamination which many proposals are made in order to solve these demands, for example, has a specific consistency and a plane orientation multiplier in JP,64-22530,A, the copolymerization polyester film for a metal plate lamination which has specific crystallinity in JP,2-57339,A are indicated. However, it was not able to be said that the level cannot satisfy the above various demand characteristics synthetically and it can fully be satisfied with especially the application as which both advanced moldability and taste property which excelled after retorting are required of level had these proposals.

[0006] Moreover, the polyester film for a metal plate lamination which has a specific presentation is indicated by JP,9-302113,A. Although demand characteristics various [ with this proposal ] are solved, since film resin dissolves by the film-metal plate interface and the maneuverability of the restrained

molecule is wide opened by the heated metal plate on the occasion of the lamination to a metal plate, At the heating process after the fabrication heat at the time of fabricating with a can, or shaping, and the pasteurization process after restoration of contents, crystal growth was carried out to this adhesion interface, and there was a difficulty which degradation of adhesion, milkiness of a film appearance, degradation of workability, etc. produce.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in the purpose of this invention canceling the trouble of the above-mentioned conventional technique, and is in offering the manufacture approach of the suitable lamination metal plate for the material of the metal can excellent in the moldability manufactured by fabrication, such as the manufacture approach of a lamination metal plate of excelling in a moldability, thermal resistance, shock resistance, and a taste property especially draw forming, and cover-printing shaping, shock resistance, a taste property, and retort-proof milkiness nature.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The purpose of above mentioned this invention is attained by the following means.

[0009] The melting point of 240-300 degrees C and a ~~carboxyl end group~~ (1) 10-50Eq/t In case the biaxial-stretching polyester film which does not contain an isophthalic acid component substantially as an acid component is laminated at least on one side of a metal plate While making temperature T1 of the metal plate by the side of lamination roll nip appearance below into the melting point Tf of a film more than the melting point Tf of a film, the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation Furthermore, the manufacture approach of the lamination metal plate characterized by \*\*\*ing the lamination index K defined by the bottom type within the limits of 1 - 20msec, and laminating it.  

$$K = (T0 - Tf) \cdot t / (T0 - T1)$$

However, t: Nip time amount [0010] (2) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by the nip time amount t being within the limits of 0.005-0.05sec in the above (1).

[0011] (3) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by the thickness direction refractive index of a film being 1.50 or more in the above (1) or (2).

[0012] (4) The above (1) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by 95% of the weight or more of the configuration units of polyester being an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit in - (3).

[0013] (5) The above (1) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by the relaxation time of the carbonyl section in structural analysis by solid-state high resolution NMR being 270 or more msec in - (4).

[0014]

[Embodiment of the Invention] Even after this invention passes through the heating hysteresis in a canning process by controlling the heat history in the case of a lamination using the film which controlled film structure to altitude, without containing an isophthalic acid component substantially as a result of examination wholeheartedly, a moldability and its taste property are good and it is based on having found out that the lamination steel plate which is especially excellent in shock resistance and milkiness-proof nature was obtained.

[0015] Hereafter, this invention is explained to a detail. Although the polyester used by this invention requires that the melting point (fusion peak temperature) in DSC should be 240-300 degrees C at the point which makes good lamination nature and the taste property at the time of a retort, it is desirable preferably for the melting point to be [ for 245-300 degrees C of melting points ] 246-300 degrees C especially preferably.

[0016] Furthermore, the film used by this invention requires that the amount of carboxyl end groups of polyester should be 10-50Eq/t at the point which makes good adhesion with a metal, and the taste property after a retort. Furthermore, since the amount of carboxyl end groups of polyester is excellent in the mothball nature as a drink can in 15-48Eq /being [ t ] 15-45Eq/t especially preferably, it is desirable.

[0017] Although the polyester used by this invention needs not to contain an isophthalic acid component substantially as an acid component, it is desirable to make ethylene terephthalate and/or ethylene

naphthalate into a main constituent at the point which makes the taste property after a retort good, and the point which controls generating of the wear powder in a canning process. In addition, if isophthalic acid is not contained substantially, it will say not making isophthalic acid contain intentionally in addition to what is mixed as an impurity unescapable.

[0018] The polyester which makes ethylene terephthalate and/or ethylene naphthalate a main constituent is polyester with which 95% of the weight or more of polyester makes ethylene terephthalate and/or ethylene naphthalate a constituent. Since the taste property is good even if it fills up a metal can with a drink over a long period of time as it is 97 % of the weight or more still more preferably, it is desirable. 95%  
97%

[0019] On the other hand, other dicarboxylic acid components and a glycol component may be copolymerized in the range which does not spoil a taste property, and hydroxy acid, such as alicyclic group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as aromatic series dicarboxylic acid, such as diphenyl dicarboxylic acid, diphenylsulfone dicarboxylic acid, difenoxycarboxylic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, and a phthalic acid, oxalic acid, a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, dimer acid, a maleic acid, and a fumaric acid, and cyclohexyne dicarboxylic acid, and a p-oxy-benzoic acid, etc. can be mentioned as a dicarboxylic acid component, for example.

[0020] On the other hand, as a glycol component, aromatic series glycols, such as alicyclic group glycols, such as aliphatic series glycols, such as a propanediol, butanediol, pentanediol, hexanediol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, bisphenol A, and Bisphenol S, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, etc. are mentioned. In addition, these dicarboxylic acid components and a glycol component may use two or more sorts together.

[0021] Moreover, unless the effectiveness of this invention is checked, multifunctional compounds, such as trimellitic acid, trimesic acid, and trimethylol propane, may be copolymerized in polyester.

[0022] Although a diethylene glycol, a polyethylene glycol, cyclohexane dimethanol, a sebacic acid, dimer acid, etc. are in the polyester used by this invention as a component by which little content is carried out, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, etc. are raised with an application with a severe taste property.

[0023] The film used by this invention needs to biaxial-stretching-ize polyester in respect of thermal resistance and a taste property. As the approach of biaxial stretching, although you may be any of biaxial stretching serially, extension conditions and heat treatment conditions are specified and it is desirable coincidence biaxial stretching and that the refractive index of the thickness direction of a film is 1.50 or more at the point which makes lamination nature and draw-forming nature good. Furthermore, since it becomes possible to control a plane orientation multiplier in the specific range when a moldability and shock resistance are reconciled, even if there is dispersion in some temperature that the thickness direction refractive index is 1.52 especially or more 1.51 or more at the time of a lamination, it is desirable. biaxial

[0024] Moreover, after the biaxial-stretching polyester film used by this invention receives the about 200-230-degree C heat history after draw forming at a canning process, it is desirable that the relaxation time of the carbonyl section in structural analysis by solid-state high resolution NMR is 270 or more msec at the point of the improvement in workability at the time of processing the neck section. 280 or more msec are 300 or more msec especially preferably still more preferably.

[0025] Furthermore, in respect of the improvement in workability at the time of the film used by this invention processing the neck section, 60 degrees C or more 150 degrees C or less are desirable especially desirable, and heat crystallization parameter  $\Delta T_{cg}$  (temperature up heat crystallization temperature-glass transition temperature) of polyester is 70 degrees C or more 150 degrees C or less. As an approach of giving such heat crystallinity, it can attain by controlling a catalyst, molecular weight, and the content of a diethylene glycol.

[0026] the film used by this invention -- the point of a moldability, shock resistance, and a taste property -- the intrinsic viscosity of polyester -- 0.5-1.5 -- desirable -- further -- desirable -- 0.6-1.3 -- it is 0.7-1.2 especially preferably.

[0027] The polyester used by this invention is desirable when maintaining good shock resistance, even if that the amount of diethylene-glycol components is 0.01 - 2 % of the weight especially preferably 0.01

to 3% of the weight still more preferably 0.01 to 5% of the weight preferably receives many heat histories, such as heat treatment at a canning process, and retorting after canning. It is thought that anti-oxidation resolvability 200 degrees C or more of this improves, and a still better known antioxidant may be added 0.0001 to 1% of the weight. Moreover, a diethylene glycol may be added in the range which does not spoil a property at the time of polymer manufacture.

[0028] 18 ppm or less are moreover, especially preferably desirable, when making a taste property good 23 ppm or less still more preferably 27 ppm or less preferably [ content / of the acetaldehyde in a film ]. Although especially the method of reducing the content of the acetaldehyde in a film is not limited, in order to remove the acetaldehyde produced by the pyrolysis at the time of manufacturing polyester at a \*\*\*\* reaction etc., for example, How to heat-treat polyester at the temperature below the melting point of polyester under reduced pressure or an inert gas ambient atmosphere, Polyester is preferably set under reduced pressure or an inert gas ambient atmosphere. 150 degrees C or more, In case melting extrusion of the approach of carrying out solid state polymerization at the temperature below the melting point, the approach of carrying out melting extrusion using a vent type extruder, and the polymer is carried out, it is less than +25 degrees C in melting point preferably about extrusion temperature the melting point of less than +30 degrees C by the side of a high-melting polymer. A short time, the approach of extruding less than [ mean-flow-time 1 hour ] preferably, etc. can be mentioned.

[0029] the biaxially oriented film used by this invention -- a monolayer and a laminating -- all can be used. It is 8-30 micrometers that the thickness of the biaxially oriented film used by this invention is the point of the moldability after laminating to a metal, the covering nature to a metal, shock resistance, and a taste property, and it is 3-50 micrometers desirable still more preferably. Although the laminating of the polymers, such as a thermoplastic polymer and thermosetting polymer, may be carried out and the laminating of polyester, for example, the amount polyethylene terephthalate of giant molecules, isophthalic acid copolymerization polyethylene terephthalate, butanediol, the copolymerization polyethylene terephthalate that has an isophthalic acid residue frame, the polyester which added the diethylene glycol and was copolymerized further may be carried out when used in a laminating, at the point of a taste property, the polyethylene terephthalate and/or polyethylenenaphthalate which added thermosetting polymer and a diethylene glycol and were copolymerized are mentioned.

[0030] After drying polyester if needed especially as the manufacture approach of the biaxially oriented film used by this invention although not limited for example, supply a well-known melting extruder, extrude in the shape of a sheet from a slit-like die, it is made to stick to a casting drum with methods, such as electrostatic impression, cooling solidification is carried out, and a non-extended sheet is obtained. This non-extended sheet is extended and heat-treated crosswise [ of a film / the longitudinal direction and crosswise ], and the film which has the thickness direction refractive index made into the purpose is obtained. What is preferably depended on a tenter method in respect of the quality of a film is desirable, and after extending to a longitudinal direction, the coincidence biaxial-stretching method which is extended crosswise and which extends mostly a biaxial-stretching method, a longitudinal direction, and the cross direction to coincidence serially is desirable.

[0031] As draw magnification, they are 1.8 to 3.5 times preferably 1.5 to 4.0 times in each direction. The draw magnification of a longitudinal direction and the cross direction may enlarge whichever, and is good also as the same. Moreover, as for an extension rate, it is desirable that it is [ 1000 - 200000% ] a part for /, and although extension temperature can be made into the temperature of arbitration if it is +80 degrees C or less in glass transition temperature more than the glass transition temperature of polyester, the glass transition temperature of +20-60 degrees C is desirable. Furthermore, although a film is heat-treated after biaxial stretching, this heat treatment can be performed by the heated roll superiors and the approach of conventionally well-known arbitration among oven. Although heat treatment temperature can be made into the temperature of 120-degree-C or more arbitration 250 degrees C or less, it is 150-240 degrees C preferably. Moreover, although heat treatment time amount is arbitrary, between 0.1 - 60sec is between 1 - 20sec(s) desirable still more preferably. Heat treatment may be performed loosening a film crosswise [ the / longitudinal direction and/or crosswise ]. Furthermore, it is [ extension / re-] good in a 1-time or more line to each direction, and the postheat treatment may be

performed.

[0032] Moreover, in order to raise the handling nature of the film used by this invention, and workability, it is desirable that the particle selected by arbitration from external particles, such as a well-known internal particle with a mean particle diameter of 0.01-5 micrometers, an inorganic particle, and/or an organic particle, contains 0.01 to 10% of the weight. It is desirable that the internal particle with a mean particle diameter of 0.1-5 micrometers, the inorganic particle, and/or the organic particle contain 0.01 to 3% of the weight especially as a film used for a can inside.

[0033] Although a technique well-known as the deposit approach of an internal particle is employable, the technique of a publication is mentioned, for example to JP,48-61556,A, JP,51-12860,A, JP,53-41355,A, JP,54-90397,A, etc. Furthermore, concomitant use with other particles, such as JP,59-204617,A, can also be performed. Since it will become easy to produce the defect of a film if the particle which has the mean particle diameter exceeding 5 micrometers is used, it is not desirable.

[0034] As an inorganic particle and/or an organic particle, the organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as wet and a dry type silica, colloidal silica, silicic acid aluminum, titanium oxide, a calcium carbonate, calcium phosphate, a barium sulfate, an alumina, a mica, a kaolin, and clay, and styrene, silicone, and acrylic acids, for example can be mentioned. The organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as wet and a dry type silica, a colloid silica, and silicic acid aluminum, and styrene, silicone, an acrylic acid, a methacrylic acid, polyester, a divinylbenzene, etc. especially can be mentioned. A section particle, an inorganic particle, and/or an organic particle may use two or more sorts together among these.

[0035] Furthermore, when used for a can inside, 0.003-0.05 micrometers of center line average-of-roughness-height  $R_a$  are 0.005-0.03 micrometers still more preferably preferably. furthermore, a ratio with the maximum granularity  $R_t$  --  $R_t/R_a$  -- 4-50 -- high-speed canning nature improves that it is 6-40 preferably.

[0036] Next, the lamination approach of said film is explained. Considering manufacture of the usual lamination metal plate, adhesion of a metal plate and a film is performed by contacting a film to the heated metal plate, being stuck by pressure with a roll, carrying out melting of the film resin of a metal plate interface, and wetting a metal plate.

[0037] If this invention laminates target biaxial-stretching polyester film in a metal plate by the aforementioned approach, film resin will dissolve by the film-metal plate interface with the heated metal plate. Once a film fuses the controlled molecular motion nature which is expressed by relaxation-time  $T_{1\rho}$ , this depressor effect is canceled, with heating, easily, it will be a lifting, a heating process after fabrication heat or shaping, and a pasteurization process after restoration of contents, and will carry out crystal growth of the crystallization to this adhesion interface, and degradation of adhesion, milkiness of a film appearance, degradation of workability, etc. will produce it.

[0038] In order not to make the control function of the molecular motion nature of this film lose on the occasion of a lamination as a result of the detailed examination by this invention person etc., it became clear that it was necessary to restrain strictly severely a limit and the time amount to which the metal plate is in contact with the film at the temperature more than the melting point of a film especially for the time amount which is in contact with the hot metal plate.

[0039] Moreover, when a lamination metal plate was used for a container application, it also became clear film temperature until after [ a lamination ] water cooling is carried out, and that a moldability and shock resistance were influenced greatly. That is, although the moldability ability after a lamination is excellent so that it is high, if a film exceeds the melting point, the shock resistance of the film temperature to after [ a lamination ] water cooling will be lost, and crystallization depressor effect will also be lost and the adhesion of a film of it will also be lost by the moldability after this heating process with heating in a canning process. Conversely, although shock resistance is excellent when the film temperature to after [ a lamination ] water cooling is low, the film workability of a lamination metal plate becomes inadequate, and advanced shaping cannot be borne.

[0040] It is the temperature of a film at the lamination time, and it is the highest. [ of the field which touches a metal plate ] By restricting the temperature and lamination time amount of a metal plate at the



time of a lamination, it became clear that the workability which the film has, shock resistance, and retort-proof milkiness nature were maintainable. Since temperature and time amount are required for melting of resin, if this is in a short-time elevated-temperature condition very much, even if it is the temperature more than the melting point, it is not fused, but it is in the condition of having made the physical properties which the film originally has remaining substantially, and since the pole surface section of the film of the side which touches a metal plate meets on the surface of a metal plate and deforms, it is thought that good adhesion is possible.

[0041] On the occasion of a lamination, since achievement of short-time welding is difficult, a lamination at a high speed is more required of the lamination approach currently performed conventionally.

[0042] Advanced shaping is possible, and it is indispensable to make a metal plate into an elevated temperature from the film melting point, to begin a lamination, to perform film sticking by pressure with a roll as much as possible for a short time, and to lower film temperature to the temperature below the melting point of a film, in order to make it excellent [ after heating ] in adhesion at a canning process, and the laminate film which came out of nip further was understood [ also cooling to the temperature below a glass transition point as much as possible for a short time, or ] are also important.

[0043] As a result of adding examination to such knowledge further, it became clear that the approach of indicating below is suitable as the lamination approach of a film.

[0044] In case the aforementioned biaxial-stretching polyester film is laminated in a metal plate, in this invention, it is necessary to carry out the lamination index K further defined by the bottom type in the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation while making temperature T1 of the metal plate by the side of the nip appearance of a lamination roll below into the melting point Tf of a film beyond the temperature of the melting point Tf of a film within the limits of 1 - 20msec, and to laminate it.

$$K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$$

However, t: Nip time amount [0045] In less than 1 msec, it is not enough for a film to paste a metal plate, and the lamination index K exfoliates during processing without being equal to processing. Moreover, if 20msec(s) are exceeded, the depressor effect of the molecular motion nature near the faying surface with a metal plate will be lost. Although the moldability ability which comes out then is obtained, if heating of distortion picking of the film after shaping etc. is received, near the film of a lamination metal plate, and the metal plate interface, a spherulite will grow and milkiness at adhesion, the moldability ability after being heated, and the sterilization process after contents restoration etc. will arise. The more desirable range of the lamination index K is 2 - 15msec, and especially the desirable range is 5 - 10msec.

[0046] In order to acquire good adhesion, retort-proof milkiness nature, and workability, temperature T1 of the metal plate by the side of the nip appearance of a lamination roll is made below into the melting point Tf of a film for T0 more than the melting point Tf of a film whenever [ metal board temperature / at the time of lamination initiation ].

[0047] If less [ if T0 exceeds the film melting point of +40 degrees C whenever / metal board temperature / at the time of lamination initiation /, it will become easy to fuse a film by the lamination interface, and ] than the film melting point of +2 degrees C, it may become inadequate in a short-time lamination to stick a metal plate and a film, and the adhesion reservation after processing may become difficult. Therefore, as for T0, it is [ whenever / metal board temperature / at the time of lamination initiation ] desirable that it is the range of the film melting point of +2 degrees C - +40-degree C film melting point, the more desirable range is the range of the film melting point of +10 degrees C - +40-degree C film melting point, and especially the desirable range is the range of the film melting point of +20 degrees C - +30-degree C film melting point.

[0048] If nip time amount (nip die length / lamination rate) exceeds 0.05sec(s), lamination time amount will be too long and which of workability and shock resistance or the property of \*\* will fall. Moreover, if less than 0.005sec, it may become inadequate to stick a metal plate and a film and the adhesion reservation after processing may become difficult. Therefore, desirable nip time amount is 0.005-

0.05sec, and is 0.015-0.03sec especially preferably 0.01 to 0.04 sec more preferably.

[0049] Roll welding pressure is broken by nip area, and nip welding pressure has [ nip welding pressure ] desirable 1-30kg/cm<sup>2</sup>. Since time amount is a short time even if it is more than the melting point when too low, it is hard to acquire adhesion that the deformation at the time of adhesion is not enough, and sufficient. Furthermore, the cooling effect under adhesion is not fully acquired, either. Although there is no especially un-arranging [ of a quality side ] even if welding pressure is large, the force concerning a lamination roll is large, the reinforcement like a facility is needed, and a facility becomes large and becomes uneconomical. The more desirable range of welding pressure is 5-20kg/cm<sup>2</sup>, and especially the desirable range is 5-15kg/cm<sup>2</sup>.

[0050] Moreover, it becomes difficult to make whenever [ by the side of lamination roll close and appearance / board temperature ] into the range of said request, laminating for a short time, if the ratio of a lamination roll diameter / lamination rate exceeds 0.3sec(s). Therefore, 0.25 or less secs of ratios of a lamination roll diameter / lamination rate are 0.2 or less secs especially preferably preferably [ making it 0.3 or less secs ] and more preferably.

[0051] Since crystallization will advance and workability and the adhesion after processing will deteriorate if time amount exceeds 5sec(s) to after [ a lamination ] water cooling, less than 5 secs are desirable. Less than 2 secs are less than 1 sec especially preferably more preferably. In addition, even if lamination time amount is short, there is no especially un-arranging. Although the water temperature for water cooling does not carry out especially a convention, its temperature below the glass transition point of a film is desirable. If it is in the film more than two-layer, it is desirable that a glass transition point is below the temperature of the lower one.

[0052] Moreover, after laminating depending on the need, waxes, such as paraffin series, may be applied to a front face, and the lubrication engine performance may be given on the occasion of processing of canning.

[0053] Especially the metal plate of this invention of a metal plate made from iron, aluminum, etc. in respect of a moldability is desirable although not limited. Furthermore, in the case of a metal plate made from iron, the chemical conversion enveloping layer represented with the inorganic oxide coat layer which improves an adhesive property and corrosion resistance, for example, chromate treatment, phosphating, a chromic acid/phosphating, electrolysis chromate treatment, chromate treatment, chromium chromate treatment, etc. may be prepared in the front face. The metal plate which has the hydration oxide of the chromium layer of 6.5 - 150 mg/m<sup>2</sup> and 5 - 30 mg/m<sup>2</sup> in the upper layer of a chromium metal as chromium especially with a chromium metal reduced property is desirable, and a plasticity metal deposit, for example, nickel, tin, zinc, aluminum, gun metal, brass, etc. may be prepared further. What has [ in the case of tinning ] the amount of plating of 1.8 - 20 g/m<sup>2</sup> in the case of 0.5 - 15 mg/m<sup>2</sup>, nickel, or aluminum is desirable.

[0054] The lamination metal plate of this invention can be used suitable for inside covering of the two-piece metal can manufactured by draw forming or cover-printing shaping. Moreover, since it has a metal adhesive property good also as a part for the covering device of a two piece can, the drum of a three-piece can, a lid, and an object for covering of a bottom, and a moldability, it can be used preferably.

[0055]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail.

[0056] As a metal plate, T-fourCA and the dimension 0.196mmx920mm cold-rolled steel strip were used whenever [ temper / which performed hot rolling, descaling, cold rolling, annealing, and temper rolling for the continuous casting slab of low carbon aluminum-killed steel ], and chromium metal 130 mg/m<sup>2</sup>, and 15mg of chromic-acid ghosts/and plating \*\*\*\*\* TFS of m<sup>2</sup> were prepared by the electrolytic chromate treatment after cleaning and acid washing.

[0057] Moreover, the PET film which consists of two-layer [ 20 micrometers in thickness and 25 micrometers / one layer or two-layer ] was prepared as biaxial-stretching polyester film.

[0058] The biaxial-stretching polyester film prepared for the prepared metal plate was laminated. On the occasion of the lamination, the board temperature of TFS at the time of a lamination was heated at 282 degrees C, it pressurized with a lamination roll with a width of face of 1400mm using the induction-

heating roll following heating with a steel roll, and the film was laminated to both sides. After cooling in distilled water with a water temperature [ after a lamination ] of 75 degrees C, the roll coater was used for both sides, paraffin wax was applied 50mg/[m ] 2 per one side, and was rolled round, and the lamination metal plate was manufactured. In the case of the two-layer film, it laminated so that a B horizon might become a lamination side. The engine performance of the lamination metal plate obtained above was investigated.

[0059] The results of an investigation of the property of the prepared biaxial-stretching polyester film, lamination conditions, and the engine performance were indicated to Table 1. In addition, the cable address in Table 1 is as follows.

PET: Polyethylene terephthalate PET / I:isophthalic acid copolymerization polyethylene terephthalate (a figure is copolymerization mol%)

PET/DEG: Diethylene-glycol copolymerization polyethylene terephthalate (a figure is copolymerization mol%)

DEG: Diethylene glycol [0060] Moreover, the property of a film was measured and evaluated by the approach of following (1)(8) of the following [ property / of - (7) and a lamination metal plate ] - (12). Furthermore, when comprehensive evaluation was performed and the evaluation below good had each evaluation of (8) - (12) by comprehensive evaluation:O and evaluation [ which ] in the thing more than good about the evaluation result of (8) - (12), it considered as comprehensive evaluation:x.

[0061] (1) It measured with the content NMR of the diethylene-glycol component in polyester (13C-NMR spectrum).

[0062] (2) The intrinsic-viscosity polyester of polyester was dissolved in orthochromatic chlorophenol, and it measured in 25 degrees C.

[0063] (3) The amount polyester of carboxyl end groups of polyester was dissolved in o-cresol / chloroform (weight ratios 7/3) on 90-100-degree-C conditions for 20 minutes, and it asked by performing potentiometric titration with alkali.

[0064] (4) It measured using the Abbe refractometer by making the thickness direction refractive-index sodium D line (wavelength of 589nm) of a film into the light source.

[0065] (5) The melting point heat crystallization parameter polyester of polyester was quenched after desiccation and melting, and it measured with the programming rate of 16 degrees C / min with the differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC-2 mold).

[0066] (6) 2g of impalpable powder of the acetaldehyde content film in a film was extracted, it taught the proof-pressure container with ion exchange water, and the quantum was carried out by the high sensitivity gas chromatograph after the water extract for 60 minutes at 120 degrees C.

[0067] (7) JEOL spectrometer JNM-GX270, JEOL solid-state amplifier, MAS controller NM-GSH27MU, and JEOL probe NM-GSH27TVT.W was used for the measuring device of the relaxation-time T1rho solid-state NMR by solid-state high resolution NMR. Measurement carried out T1rho (longitudinal relaxation in rotational coordinates) measurement of 13C nucleus.

[0068] The resonance frequencies of measurement of 1H and 13C are 270.2MHz and 67.94MHz, respectively under the temperature of 24.5 degrees C, humidity 50RH%, and static magnetic field on-the-strength 6.34T (tesla). in order to erase the effect of the anisotropy of a chemical shift -- MAS (the Magic include-angle rotation) -- law was adopted. The rotational frequency was performed by 3.5-3.7kHz. The conditions of a pulse sequence were made into 90 degrees, pulse width sec of 4micro, and the locking magnetic field strength of 62.5kHz to 1H. The contact time of CP (cross Polar RIZESHON) which moves polarization of 1H to 13C is 1.5msec(s). Moreover, as the holding time tau, it was with 0.001, 0.5, 0.7, 1, 3, 7, 10, 20, 30 and 40, and 50msec.

[0069] The free induction decay (FID) of the magnetization vector of 13C after the holding time tau was measured (in order to remove the effect of the dipole interaction by 1H during FID measurement, high power decoupling was performed.). In addition, 512 addition was performed in order to raise a S/N ratio. Moreover, as pulse repetition time, it carried out between 5sec-15sec(s). In addition, the following analysis was performed in measurement data about carbonyl carbon (164 ppm, internal standard silicone rubber 1.56ppm).

[0070] a  $T1\rho$  value -- usually --  $I(t)$  the peak intensity which could describe by  $=\sigma(A_i) \exp(-t/T1\rho_i)$  (the component to  $A_i:T1\rho_i$  comparatively), and was observed to each holding time -- a piece -- a logarithm -- it can ask from the inclination by plotting. Here, it analyzed by the two-component system (a  $T1\rho_1$ : amorphism component,  $T1\rho_2$ : crystal component), and the value was calculated by least square method fitting using the following formula.

[0071]  $I(t) = fa_1 \exp(-t/T1\rho_1) + fa_2 \exp(-t/T1\rho_2)$

$fa_1:T$  -- the component [ comparatively as opposed to  $fa_2:T1\rho_2$  ] of the component to  $1\rho_1$  -- comparatively --  $fa_1 + fa_2 = 1$  -- here,  $T1\rho_2$  are used as relaxation-time  $T1\rho$ .

[0072] (8) The can which fabricated the moldability sample in the temperature field which can be fabricated in the three-stage of contraction ratios (the diameter of before shaping / diameter of after shaping) 1.6, 2.1, and 2.8 and 80-100 degrees C using the draw-forming machine one by one was obtained. 1% of brine was put in in the can obtained with the 2nd step and 3rd-step shaping, the current value after 3sec(s) was read, having applied the electrical potential difference of 6v to the electrode and metal can in brine, the average after 10-tin measurement was calculated, and the following evaluations were carried out.

A : less than 0.001mA good : 0.001mA or more less than 0.01mA is good. : 0.01mA [ or more ] less than 0.1mA failure: 0.1mA or more [0073] (9) After draw-forming processing of the 3rd step of shock resistance, after evaluation of a moldability \*\*\*\*(ed) water about the can more than good and dropped ten pieces at a time on the vinyl chloride tile floor side from height of 1.25m about each trial, it read the current value after 3sec(s), having applied the electrical potential difference of 6v to the electrode and the metal can, calculated the average after 10-tin measurement, and carried out the following evaluations.

A : less than 0.001mA good : 0.001mA or more less than 0.01mA is good. : 0.01mA [ or more ] less than 0.1mA failure: 0.1mA or more [0074] (10) After performing pressurization steam treatment for 120 degree-Cx 30 minutes with the can after draw-forming processing of the 3rd step of a taste property, it was filled up with 350ml of perfume water-solution d-limonene 25ppm water solutions, and was left after 40-degree-C seal on the 45th, and it opened after that, and the organoleptic test estimated change of an odor on the following criteria.

A: Change is not looked at at all by the odor.

Good: Change is hardly looked at by the odor.

C: Change is looked at a little by the odor.

Failure: Change is greatly looked at by the odor.

[0075] (11) retort-proof white -- about the can after draw-forming processing of the 3rd step of voltinism, after \*\*\*\*(ing) water, the lid was rolled and fastened, and it held ten pieces at a time in the steam under pressure for 30 minutes at 125 degrees C about each trial, and the visual judgment of a base and milkiness extent for a drum section was carried out on the following criteria.

A : with no change.

Good : change is hardly accepted.

Good : milkiness is accepted slightly partially.

Failure: Milkiness is accepted in the whole.

[0076] (12) After heating for 2 minutes at 200 degrees C and removing a part for a wax about the can after draw-forming processing of the 3rd step of the adhesion after heating processing, neck-in spinning was added for the can upper part, then flange forming was performed to lid volume bundles. Adhesion extent of the film of this flange part inside-and-outside side was judged on the following criteria.

A : with no change.

Good : change is hardly accepted.

Good : separation is slightly accepted in an edge.

Failure: Separation is accepted in the whole flange.

[0077]

[Table 1]

|                            |       | 発明例<br>1        | 発明例<br>2 | 発明例<br>3     | 発明例<br>4 | 発明例<br>5 | 発明例<br>6 | 発明例<br>7 | 比較例<br>1    | 比較例<br>2  | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5 | 比較例<br>6 |       |      |      |
|----------------------------|-------|-----------------|----------|--------------|----------|----------|----------|----------|-------------|-----------|----------|----------|----------|----------|-------|------|------|
| フ                          | A層    | ポリエステル          | PBT      | PBT          | PBT      | PBT      | PBT      | PBT      | PET/DEG(10) | PET/I(12) | PBT      | PBT      | PBT      | PBT      |       |      |      |
|                            |       | 融点(℃)           | 251      | 255          | 251      | 255      | 255      | 255      | 251         | 235       | 229      | 257      | 251      | 251      | 251   |      |      |
|                            |       | DEG(wt%)        | 1.5      | 0.8          | 0.5      | 1.65     | 0.8      | 0.9      | 1.5         | 10        | 1.18     | 1.04     | 1.5      | 1.5      | 1.5   |      |      |
|                            |       | 固有粘度            | 0.73     | 0.71         | 0.76     | 0.59     | 0.71     | 0.71     | 0.73        | 0.65      | 0.67     | 0.64     | 0.73     | 0.73     | 0.73  |      |      |
|                            |       | エチレン/アクリレート単位比率 | 98       | 99           | 99       | 98       | 99       | 99       | 98          | 89        | 87       | 99       | 98       | 98       | 98    |      |      |
| イ                          | B層    | ポリエステル          | —        | —            | —        | PEN      | —        | —        | PET/DEG(3)  | —         | —        | —        | —        | —        |       |      |      |
|                            |       | 融点(℃)           | —        | —            | —        | 255      | —        | —        | 255         | —         | —        | —        | —        | —        | —     |      |      |
|                            |       | DEG(wt%)        | —        | —            | —        | 0.9      | —        | —        | 3           | —         | —        | —        | —        | —        | —     |      |      |
|                            |       | 固有粘度            | —        | —            | —        | 0.61     | —        | —        | 0.79        | —         | —        | —        | —        | —        | —     |      |      |
|                            |       | エチレン/アクリレート単位比率 | —        | —            | —        | 99       | —        | —        | 97          | —         | —        | —        | —        | —        | —     |      |      |
| ホ                          |       | フィルム厚さ(μm)      | 25       | 25           | 25       | 25(注1)   | 20       | 20       | 20(注2)      | 20        | 25       | 20       | 25       | 25       | 25    |      |      |
|                            |       | カルボキシル基当量(当量/l) | 31       | 33           | 19       | 35       | 33       | 33       | 29          | 40        | 39       | 52       | 31       | 31       | 31    |      |      |
|                            |       | 厚さ方向屈折率         | 1.518    | 1.531        | 1.511    | 1.528    | 1.511    | 1.537    | 1.513       | 1.49      | 1.51     | 1.495    | 1.518    | 1.518    | 1.518 |      |      |
|                            |       | 緩和時間(msec)      | 290      | 340          | 280      | 310      | 250      | 370      | 390         | 220       | 260      | 230      | 290      | 290      | 290   |      |      |
|                            |       | PET/PEN単位(wt%)  | 99       | 99           | 99       | 98       | 99       | 99       | 98          | 90        | 94       | 98       | 99       | 99       | 99    |      |      |
| ヘ                          |       | アジド(ppm)        | 19       | 21           | 13       | 17       | 21       | 21       | 23          | 27        | 19       | 28       | 19       | 19       | 19    |      |      |
|                            |       | ミ               | 条件       | 加熱開始温度(℃)    | 282      | 268      | 278      | 290      | 275         | 278       | 275      | 282      | 274      | 248      | 252   | 290  | 282  |
|                            |       |                 |          | 出銀板温度        | 204      | 204      | 206      | 208      | 203         | 204       | 204      | 204      | 202      | 204      | 204   | 204  | 204  |
|                            |       |                 |          | 加熱速度(℃/分)    | 7.0      | 3.2      | 5.6      | 7.6      | 4.3         | 5.2       | 6.2      | 10.7     | 9.8      | -3.6     | 0.4   | 25.4 | 25.8 |
|                            |       |                 |          | 加熱速度(mpm)    | 220      | 250      | 220      | 220      | 250         | 220       | 220      | 220      | 250      | 220      | 220   | 150  | 60   |
| 加熱速度(mm)                   | 460   |                 |          | 460          | 460      | 460      | 450      | 550      | 460         | 460       | 460      | 460      | 460      | 800      | 460   |      |      |
| 加熱速度(sec)                  | 0.13  |                 |          | 0.11         | 0.13     | 0.13     | 0.11     | 0.15     | 0.13        | 0.13      | 0.11     | 0.13     | 0.13     | 0.32     | 0.48  |      |      |
| 圧力(kgf)                    | 10000 |                 |          | 10000        | 8000     | 10000    | 10000    | 7000     | 10000       | 10000     | 10000    | 10000    | 10000    | 10000    | 10000 |      |      |
| 圧力長(mm)                    | 65    |                 |          | 65           | 55       | 65       | 65       | 65       | 65          | 65        | 65       | 65       | 65       | 140      | 65    |      |      |
| 圧力面圧(kgf/cm <sup>2</sup> ) | 11.0  |                 |          | 11.0         | 10.4     | 11.0     | 11.0     | 7.7      | 11.0        | 11.0      | 11.0     | 11.0     | 11.0     | 8.2      | 11.0  |      |      |
| 圧力時間(msec)                 | 18    |                 |          | 16           | 15       | 18       | 16       | 18       | 18          | 18        | 16       | 18       | 18       | 56       | 65    |      |      |
| 水冷まで距離(mm)                 | 2000  |                 |          | 2000         | 2000     | 3000     | 3000     | 2000     | 2000        | 3000      | 3000     | 2000     | 2000     | 7800     | 2800  |      |      |
| 水冷まで時間(sec)                | 0.55  |                 |          | 0.43         | 0.55     | 0.82     | 0.72     | 0.55     | 0.55        | 0.55      | 0.72     | 0.65     | 0.65     | 0.80     | 7.30  |      |      |
| メ                          | 調査結果  |                 |          | 成形性(2段階/3段階) | 優/優      | 良/良      | 優/優      | 優/優      | 優/優         | 優/良       | 優/優      | 可/不可     | 良/可      | 可/不可     | 可/不可  | 優/可  | 優/良  |
|                            |       | 耐衝撃性            | 優        | 優            | 優        | 良        | 良        | 優        | 優           | —         | —        | —        | —        | —        | 可     |      |      |
|                            |       | 耐熱性             | 優        | 優            | 優        | 優        | 優        | 優        | 優           | 不可        | 可        | 優        | 優        | 優        | 優     |      |      |
|                            |       | 耐レトルト白化性        | 良        | 良            | 良        | 良        | 良        | 良        | 良           | 可         | 良        | 不可       | 不可       | 不可       | 不可    |      |      |
|                            |       | 加熱加工後密着性        | 良        | 良            | 良        | 良        | 良        | 良        | 良           | 不可        | 良        | 不可       | 不可       | 不可       | 不可    |      |      |
| 総合評価                       |       | ○               | ○        | ○            | ○        | ○        | ○        | ○        | ×           | ×         | ×        | ×        | ×        | ×        |       |      |      |

(注1) A層の厚さ: 2μm, B層の厚さ: 23μm, (注2) A層の厚さ: 2μm, B層の厚さ: 18μm, (注3) 2層フィルムの加熱速度はB層の融点に基く値

[0078] All, the examples 1-7 of invention with which are satisfied of this invention range have a good moldability, and are still better, and comprehensive evaluation is O. [ of the property of the adhesion after shock resistance - heating processing ]

[0079] A moldability is inferior in the examples 1 and 2 of a comparison whose melting points of a film are 240-300 degrees C and which exist out of range, and they are inferior in a taste property, retort-proof milkiness nature, or the adhesion after heating processing. Compared with the example of this invention, a moldability is inferior in the examples 3-6 of a comparison for which a lamination index separates from this invention range, and they are clearly inferior in retort-proof milkiness nature and the adhesion after heating processing compared with the example of this invention. The comprehensive evaluation of the examples 1-6 of a comparison are all x.

[0080]

[Effect of the Invention] The biaxial-stretching polyester film lamination metal plate of this invention is suitable for materials which have the property excellent in a taste property, shock resistance, retort-proof milkiness nature, etc., and it not only excels in the moldability at the time of fabricating with a can etc., but are manufactured by fabrication, such as a lid of a metal can, and a drum.

[Translation done.]